

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/057288 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/039, 7/26 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018494 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山岸 孝則 (YAMAGISHI, Takanori) [JP/JP]; 〒2740802 千葉県船橋市八木が谷 3-8-1 2 Chiba (JP). 馬場 弘光 (BABA, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒2900074 千葉県市原市東国分寺台 1-4-6 Chiba (JP).  
(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 10 日 (10.12.2004) (74) 代理人: 小野 信夫 (ONO, Nobuo); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町 1-1 3-1 水戸部ビル 4 階 Tokyo (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願 2003-413627 2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 丸善石油化学株式会社 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040032 東京都中央区八丁堀 2 丁目 2 5 番地 1 0 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: RESIST POLYMER SOLUTION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: レジスト用ポリマー溶液およびその製造方法

(57) Abstract: A resist polymer solution comprising a resist polymer containing a repeating unit decomposed by the action of an acid so as to be soluble in alkali and a repeating unit having a polar group, the resist polymer dissolved in a solvent for coating film formation, wherein the amount of impurities whose boiling point is not higher than that of the solvent for coating film formation is 1 mass% or less based on the resist polymer. Further, there is provided a process for producing a resist polymer solution, comprising the step (1) of re-dissolving a solid matter containing a resist polymer in a solvent for coating film formation (a) and/or a solvent (b) whose boiling point at atmospheric pressure is not higher than that of the solvent (a); and the impurity removing step (2) of distilling off the solvent (b) and/or any excess amount of solvent (a) in vacuum from the re-dissolution solution obtained in the step (1).

(57) 要約:

酸の作用で分解しアルカリ可溶性となる繰り返し単位と、極性基を有する繰り返し単位とを含むレジスト用ポリマーを、塗膜形成用溶媒に溶解したレジスト用ポリマー溶液であって、当該溶液中の、沸点が塗膜形成用溶媒の沸点以下である不純物の量が、レジスト用ポリマーに対し 1 質量% 以下であるレジスト用ポリマー溶液。

および、(1) レジスト用ポリマーを含有する固形物を、(a) 塗膜形成用溶媒及び/又は (b) 常圧における沸点が溶媒 (a) の沸点以下である溶媒に再溶解させる工程、(2) 工程 (1) で得られた再溶解液から、溶媒 (b) 及び/又は過剰量の溶媒 (a) を減圧下で留去する不純物除去工程とを含むレジスト用ポリマー溶液の製造方法。

WO 2005/057288 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## レジスト用ポリマー溶液およびその製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、レジスト用ポリマー溶液およびその製造法に関し、更に詳細には、半導体リソグラフィーにおいて使用される放射線レジストに好適に使用することができるレジスト用ポリマー溶液および当該レジスト用ポリマー溶液を効率的かつ安定的に製造する方法に関する。

## 背景技術

- [0002] 半導体の製造におけるリソグラフィーにおいては、集積度の増大に伴いより微細なパターンの形成が求められている。パターンの微細化には露光光源の短波長化が不可欠であるが、現在ではフッ化クリプトン (KrF) エキシマレーザー (波長248nm) によるリソグラフィーが主流になりつつあり、フッ化アルゴン (ArF) エキシマレーザー光 (波長193nm) による線間線幅100nm以下のリソグラフィーも実用化されようとしている。更には、フッ素ダイマー ( $F_2$ ) エキシマレーザー光 (波長157nm)、極紫外線 (EUV)、X線、電子線等を用いた短波長の各種放射線リソグラフィー技術が開発段階にある。
- [0003] これら半導体リソグラフィーにおいては、基板に転写後、酸の作用でアルカリ現像液に対する溶解性が変化することを利用し、基板上にパターンを形成するレジスト膜や、該レジスト膜の上層もしくは下層等に種々の塗布膜が使用されている。この半導体リソグラフィーの用いられるレジスト用ポリマーとしては、露光により発生した酸の作用によってアルカリ現像液への溶解性が低下するネガ型と、かかる酸の作用によってアルカリ現像液への溶解性が増大するポジ型とがある。
- [0004] このうち、ポジ型のレジスト用ポリマーは、非極性置換基が酸によって解離してアルカリ現像液に可溶な極性基が発現する構造を有する繰り返し単位と、半導体基板に対する密着性を高めるための極性基を有する繰り返し単位を必須成分とし、必要に応じてレジスト溶剤やアルカリ現像液への溶解性を調節するための極性もしくは非極性の置換基を有する繰り返し単位を含んで構成される。基板密着性を付与するため

の極性基を有する繰り返し単位としては、例えば、露光源としてKrFエキシマレーザーを用いる場合にはヒドロキシスチレン類が主に用いられているが、ArFエキシマレーザーを用いる場合には、ヒドロキシスチレン類が波長193nmの光を吸収するため、極性基を有する(メタ)アクリレート類等が検討されている。

[0005] このようなポジ型レジスト用ポリマーの具体例としては、KrFエキシマレーザー用では、例えば(メタ)アクリル酸系モノマーとスチレン系モノマーを組み合わせたレジスト用ポリマー(例えば、特許文献1〜4等参照)やヒドロキシスチレンの一部をアセタールで保護したポリマー(例えば、特許文献5〜8等参照)等が知られている。また、ArFエキシマレーザー用では、例えばラクトン構造を有する(メタ)アクリル酸系モノマーのレジスト用ポリマー(例えば、特許文献9〜10等参照)等が知られている。

[0006] ところで、半導体リソグラフィにおけるレジストパターンの形成は、次のようにして行われる。まず、レジスト用ポリマー、感放射線性酸発生剤と必要に応じて酸拡散抑制剤等の添加物を塗膜形成用溶媒に溶解して得たレジスト用組成物溶液をスピニング等の方法によって半導体基板に塗布し、プリベークによって溶媒を除去し、レジスト用ポリマーを主成分とする薄膜を形成する。次いで、マスクパターンを介して放射線を照射し、照射された部位に酸を発生させ、必要に応じて加熱する。これにより、ポジ型レジスト用ポリマーでは放射線が照射された部位がアルカリ可溶性に変化するので、アルカリ水溶液で現像後、水によるリンスで放射線照射部を流し落とし、乾燥させることによりレジストパターンが形成される。一方、ネガ型レジスト用ポリマーでは放射線が照射された部位をアルカリ不溶性に変化するので、アルカリ水溶液で現像後、水によるリンスで放射線非照射部を流し落とし乾燥することによりレジストパターンが形成される。

[0007] このレジスト用組成物で使用される塗膜形成用溶媒としては、通常、常圧での沸点が140℃以上の溶媒が用いられているが、この溶媒はプリベークでも完全に除去されることなく一部は薄膜中に残留する。そして、塗膜形成用溶媒以外の不純物が薄膜中に残存すると、リソグラフィの特性が変化したり、放射線照射工程で揮発して高精度な照射装置を傷めてしまうという問題がある。このため、このような不純物は半導体リソグラフィ用組成物から可能な限り除去することが求められている。

- [0008] 上記の塗膜形成用溶媒以外の不純物としては、未反応モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤、これらのカップリング生成物、重合溶媒、精製溶媒、水分等のレジスト用ポリマーの製造に由来する化合物の他、外部環境から混入する化合物等が挙げられる。
- [0009] これらのうち、重合反応由来の不純物である未反応モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤、これらのカップリング生成物、重合溶媒については、重合後の精製工程により除去することができる。
- [0010] しかし、精製工程で使用される精製溶媒や、精製工程およびそれ以降の操作で混入する水分等、常圧における沸点が塗膜形成用溶媒の沸点以下の不純物は、従来、レジスト用ポリマーを、攪拌型、本体回転型、棚段型、スプレー式等の真空乾燥機を用いて、真空乾燥する工程で除去しており、従って、レジスト用ポリマーは粉体として供給されていた。
- [0011] ところが、精製工程で用いられる溶媒や水分等の不純物は、レジスト用ポリマー中に取り込まれて除去しにくく、真空乾燥工程により除去するためには、できるだけ高温かつ長時間の熱履歴を与えて乾燥させる必要があった。しかし、酸の作用で分解してアルカリ可溶性になる繰り返し単位を含むレジスト用ポリマーは、加熱操作によって分解しやすく、高温かつ長時間の熱履歴を要する真空乾燥工程では、原料由来や製造工程中に発生する極微量のカルボン酸やカルボン酸ハライド、ハロゲン化水素等の酸性物質が触媒となって、或いは、原料由来や製造工程中に混入する水分やアルコール等の不純物が原因となって、酸分解性の繰り返し単位の一部が分解されてしまうという問題があった。
- [0012] このため、酸分解性の繰り返し単位の一部を分解させることなく精製溶媒や精製工程以降で混入する不純物を効率的に除去することができ、しかも不純物を極力含まないレジスト用ポリマーの製造方法が求められていた。
- [0013] 特許文献1:特開昭59-045439号公報  
特許文献2:特開平 5-113667号公報  
特許文献3:特開平 7-209868号公報  
特許文献4:特開平11-065120号公報

特許文献5:特開昭62-115440号公報

特許文献6:特開平 4-219757号公報

特許文献7:特開平 3-223860号公報

特許文献8:特開昭 4-104251号公報

特許文献9:特開平 9-073173号公報

特許文献10:特開平10-239846号公報

特許文献11:特開2001-125269号公報

特許文献12:WO99/31157号国際公開パンフレット

特許文献13:特開平10-186662号公報

特許文献14:特開昭64-10239号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明はかかる技術背景に鑑みてなされたものであり、その課題は、半導体リソグラフィにおいて、リソグラフィの特性を変化させたり、放射線照射装置を傷めたりする不純物を極力含まず、微細なパターン形成に用いられるレジスト膜形成用組成物に好適に用いることが可能なレジスト用ポリマーを供給することおよび当該レジスト用ポリマーを酸分解性の繰り返し単位の一部を分解させることなく効率的に製造する方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、レジスト用ポリマーを特定の方法で塗膜形成用溶媒に溶解し調製したレジスト用ポリマー溶液は、上記した課題をことごとく解決できることを見いだし本発明を完成させた。
- [0016] すなわち本発明は、少なくとも酸の作用で分解してアルカリ可溶性になる繰り返し単位と、極性基を含有する繰り返し単位とを含むレジスト用ポリマーを、塗膜形成用溶媒に溶解したレジスト用ポリマー溶液であって、当該溶液中の沸点が該塗膜形成用溶媒の沸点以下である不純物の量が、レジスト用ポリマーに対して1質量%以下であることを特徴とするレジスト用ポリマー溶液を提供するものである。
- [0017] また本発明は、工程(1)及び工程(2)

(1)レジスト用ポリマーを含有する固形物を、少なくとも1種以上の溶媒(a)及び／又は溶媒(b)

(a)塗膜形成用溶媒

(b)常圧における沸点が、溶媒(a)の沸点以下である溶媒を含む溶媒に再溶解させる再溶解工程

(2)必要に応じて溶媒(a)を加えながら、上記工程(1)で得られた再溶解液から、溶媒(b)及び／又は過剰量の溶媒(a)を減圧下で留去する不純物除去工程を含むレジスト用ポリマー溶液の製造方法を提供するものである。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、相対的に低い温度で短時間の処理を行うにも係わらず、常圧における沸点が塗膜形成用溶媒の沸点以下である低沸点不純物を十分に除去することが可能であり、酸分解性繰り返し単位が保存されているレジスト用ポリマーの溶液を効率的に製造することができる。このレジスト用ポリマー溶液を半導体リソグラフィーに用いることにより、安定したリソグラフィー特性を達成することができ、また、揮発性物質が放射線照射装置に与える悪影響を防止することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明のレジスト用ポリマー溶液に含まれるレジスト用ポリマーは、少なくとも酸の作用で分解してアルカリ可溶性になる繰り返し単位(以下「単位A」と略記する)と、基板密着性を高めるための極性基を含有する繰り返し単位(以下「単位B」と略記する)を含み、必要に応じ、レジスト溶剤やアルカリ現像液への溶解性を調節するための非極性の置換基を有する繰り返し単位(以下「単位C」と略記する)を含んで構成されるものであり、半導体リソグラフィーのポジ型レジスト用ポリマーとして一般的に用いられているものであれば特に制限無く使用することができる。

[0020] このうち、単位Aは、従来レジストにおいて一般的に用いられているものであれば特に限定はない。この単位Aのレジストポリマーへの導入方法としては、酸によって分解してアルカリ可溶性になる構造を有するモノマーを共重合させる方法、或いは、アルカリ可溶性の構造を有するモノマーを共重合させた後、かかるアルカリ可溶性基を、酸によって解離する基(酸解離性保護基)で保護する方法を挙げることができる。こ

れにより、未露光部はアルカリに溶解せず、露光部のみ、酸解離性保護基による保護が外れ、アルカリ可溶性にさせることができる。

- [0021] 酸によって分解してアルカリ可溶性になる構造を有するモノマーの例としては、アルカリ可溶性基を含有する重合性化合物に、酸解離性保護基が結合した化合物を挙げることができる、非極性の酸解離性保護基で保護されたフェノール性水酸基、カルボキシ基、ヒドロキシフルオロアルキル基等を有する化合物を例示することができる。
- [0022] このようなアルカリ可溶性基を含有する重合性化合物の具体例としては、例えば、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等のヒドロキシスチレン類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、2-トリフルオロメチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸、カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシルメタクリレート等のエチレン性二重結合を有するカルボン酸類；p-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)スチレン、2-(4-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルアクリレート、2-(4-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)シクロヘキシル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルアクリレート、5-(2-ヒドロキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル)メチル-2-ノルボルネン等のヒドロキシフルオロアルキル基を有する重合性化合物等を挙げることができる。
- [0023] また、上記アルカリ可溶性基に結合される酸解離性保護基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、2-プロピル-2-アダマンチル基、2-(1-アダマンチル)-2-プロピル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、8-エチル-8-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、8-メチル-8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル基、8-エチル-8-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル基等の飽和炭化水素基；1-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-シクロペンチルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デ

カニルオキシエチル基、1-メトキシメチル基、2-エトキシメチル基、1-イソプロポキシメチル基、1-n-ブトキシメチル基、1-tert-ブトキシメチル基、1-シクロペンチルオキシメチル基、1-シクロヘキシルオキシメチル基、1-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルオキシメチル基、tert-ブトキシカルボニル基等の含酸素炭化水素基等を挙げることができる。

[0024] 一方、アルカリ可溶性の構造を有するモノマーを共重合させた後、かかるアルカリ可溶性基を、酸解離性保護基で保護する場合は、前記したアルカリ可溶性基を含有する重合性化合物を共重合し、その後、酸触媒のもとでビニルエーテルやハロゲン化アルキルエーテル等のアルカリに溶解しない置換基を与える化合物と反応させることにより、酸解離性保護基を導入することができる。上記反応に用いる酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、強酸性イオン交換樹脂等を挙げることができる。

[0025] これら酸によって分解してアルカリ可溶性になる単位Aとしては、炭素数5-20の脂環骨格を含むものが、得られたレジスト用ポリマーのエッチング耐性が高いので好ましい。炭素数5-20の脂環骨格としては特に限定はないが、好ましい具体的な例としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、イソボルナン環、ノルボルナン環、アダマンタン環、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン環、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン環等を挙げることができる。

[0026] また、レジスト用ポリマーの単位Bを与えるモノマーとしても特に限定はないが、好ましくは極性基としてフェノール性水酸基、カルボキシ基、ヒドロキシフルオロアルキル基、ラクトン構造、ヒドロキシアルキル基等を有する化合物を挙げることができる。好ましい具体例としては、例えばアルカリ可溶性基を含有する重合性化合物として前記したヒドロキシスチレン類やエチレン性二重結合を有するカルボン酸類、ヒドロキシフルオロアルキル基を有する重合性化合物、及び、これらに更に極性基が置換したモノマーのほか、ノルボルネン環、テトラシクロドデセン環等の脂環構造に極性基が結合したモノマー等を挙げることができる。

[0027] 上記単位Bを与えるモノマーの有する極性基としては、ラクトン構造を含むものが特に好ましく、具体的には、例えば、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラ

クトン、1,3-シクロヘキサノカルボラクトン、2,6-ノルボルナンカルボラクトン、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-3-オン、メバロン酸  $\delta$ -ラクトン等のラクトン環構造を含む置換基を挙げることができる。

[0028] また、単位Bを与えるモノマーの有するヒドロキシアルキル基としては、具体的には、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基等を挙げることができる。

[0029] 更に、レジスト用ポリマーに必要な応じ含有される単位Cを与えるモノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、インデン等のエチレン性二重結合を有する芳香族化合物；アクリル酸、メタクリル酸、トリフルオロメチルアクリル酸、ノルボルネンカルボン酸、2-トリフルオロメチルノルボルネンカルボン酸、カルボキシテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシルメタクリレート等のエチレン性二重結合を有するカルボン酸に酸安定性非極性基が置換したエステル化合物；ノルボルネン、テトラシクロドデセン等のエチレン性二重結合を有する脂環式炭化水素化合物等を挙げることができる。また、前記カルボン酸にエステル置換する酸安定性非極性置換基の例としては、メチル基、エチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、イソボルニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、2-アダマンチル基、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデシル基等を挙げることができる。

[0030] これらのモノマーは、単位A、BおよびCのそれぞれについて、1種類若しくは2種類以上を混合して用いることができ、得られるレジスト用ポリマー中の各繰返し単位の組成比は、レジストとしての基本性能を損なわない範囲で選択することができる。即ち、一般に、単位Aの共重合組成比は、10-70モル％であることが好ましく、10-60モル％であることがより好ましい。又、単位Bの共重合組成比は、30-90モル％であることが好ましく、40-90モル％であることがより好ましいが、同一の極性基を有するモノマー単位については、70モル％以下とすることが好ましい。更に、単位Cの共重合組成比は、0-50モル％であることが好ましく、より好ましくは0-40モル％である。

[0031] 次に、レジスト用ポリマーの重合方法について説明する。本発明においては、レジスト用ポリマーは、重合溶媒の存在下に重合開始剤を使用して上記のモノマー群か

ら選択される2種類以上の重合性化合物をラジカル重合して得ることが好ましい。

- [0032] 重合反応に用いる重合開始剤としては、一般にラジカル発生剤として用いられているものであれば特に制限されないが、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ビス(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化化物等が好ましい。それらは、単独もしくは混合して用いることができる。
- [0033] 連鎖移動剤は特に用いる必要はないが、例えばドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、4,4'-ビス(トリフルオロメチル)-4-ヒドロキシ-1-メルカプトブタン等の既知のチオール化合物を単独もしくは混合して用いることができる。
- [0034] 重合開始剤および連鎖移動剤の使用量は、重合反応に用いる原料モノマーや重合開始剤、連鎖移動剤の種類、重合温度や、重合溶媒、重合方法、精製条件等の製造条件により異なるので一概に規定することはできないが、所望の分子量を達成するための最適な量を選択し使用する。一般に、レジスト用ポリマーの重量平均分子量が高すぎると、塗膜形成時の使用される溶媒やアルカリ現像液への溶解性が低くなり、一方、低すぎると塗膜性能が悪くなることから、重量平均分子量が2,000〜40,000の範囲になるよう調整することが好ましく、更に、3,000〜30,000の範囲になるよう調整することがより好ましい。
- [0035] レジスト用ポリマーを製造する際の重合方法としては溶液重合が好ましく、原料モノマー、重合開始剤及び必要に応じて連鎖移動剤を重合溶媒に溶解した状態でラジカル共重合させることが好ましい。溶液重合は、例えば、全てのモノマー、重合開始剤、必要に応じて連鎖移動剤を重合溶媒に溶解して重合温度に加熱するいわゆる一括重合法や、モノマーを溶媒に溶解し、重合温度に加熱した後で重合開始剤を添加する開始剤添加法、モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤の一部もしくは全てを混合もしくは独立して重合温度に加熱した重合系内に滴下するいわゆる滴下重合法等

により実施することができる。なかでも、滴下重合法はロット間差を小さくすることができるため好適であり、特に、滴下時間中に未滴下のモノマーを安定的に保持するという点で、モノマーと重合開始剤をそれぞれ別々に保持し、滴下する方法が好ましい。

[0036] 重合反応に用いる溶媒としては、原料モノマー、反応により得られた共重合体、重合開始剤及び連鎖移動剤を安定して溶解しうる溶媒であれば特に制限されない。重合溶媒の具体的な例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができ、これらを単独または混合して用いることができる。重合溶媒の使用量には特に制限はないが、通常、モノマー1重量部に対して0.5〜20重量部、好ましくは1〜10重量部である。溶媒の使用量があまりに少なすぎるとモノマーが析出したり高粘度になりすぎて重合系を均一に保てなくなったりする場合があります、多すぎるとモノマーの転化率が不十分であったりレジスト用ポリマーの分子量が所望の値まで高めることが出来なかったりする場合があります。

[0037] また、重合の反応条件は特に制限されないが、一般に反応温度は60℃〜100℃程度である。反応時間は、重合方法により異なるので一概に規定できないが、例えば、一括重合の場合、重合温度到達後の反応時間は1〜24時間、好ましくは2〜12時間の間を選択する。滴下重合の場合は、滴下時間が長い方が重合系内のモノマー組成および濃度とラジカル濃度が一定に保てるので、滴下時間中に生成するポリマーの組成、分子量が均一になりやすく好ましいが、逆に滴下時間が長すぎると時間当たりの生産効率および滴下液中のモノマーの安定性の面から好ましくない。従って、滴下時間は0.5〜20時間、好ましくは1〜10時間の間を選択する。滴下終了後は未反応モノマーが残るので、一定時間、重合温度を維持しながら熟成することが好ましい。熟成時間は8時間以内、好ましくは1〜6時間の中から選択する。

[0038] 上記重合反応により得られた重合反応液は、貧溶媒と接触させて固形物を析出（

以下「再沈」と略記する)させ、溶液部分をろ過等の方法で除去する工程(以下「再沈精製工程」と略記する)によって、あるいは更に必要に応じて得られた固形物に貧溶媒もしくは貧溶媒と良溶媒の混合溶媒を加えて洗浄し、未反応モノマー、オリゴマー、重合開始剤、連鎖移動剤、これらのカップリング生成物等(以下「未反応モノマー等」と略記する)の不純物を含む溶液部分をろ過等の方法で除去する工程(以下「洗浄精製工程」と略記する)によってレジスト用ポリマーを精製された固形物として得ることができる。なお、得られた固形物を、必要に応じて乾燥し、良溶媒を含む溶媒で再溶解した後、再び再沈精製工程を繰り返しても良い。また得られた固形物を必要に応じて乾燥し、貧溶媒又は貧溶媒と良溶媒の混合溶媒により洗浄精製工程を繰り返しても良い。

[0039] 上記各工程で用いる良溶媒は、得られた共重合体と未反応モノマー等が溶解する溶媒であれば特に制限されないが、製造工程の管理上、先に挙げた重合溶媒と同じものが好ましく、また貧溶媒は共重合体を析出させる溶媒であれば特に制限されないが、例えば、水;メタノール、イソプロパノール等のアルコール類;ヘキサン、ヘプタン等の飽和炭化水素類並びにこれらの混合溶媒等を挙げることができる。各工程においては、良溶媒又は貧溶媒を単独で用いるほか、得られた共重合体や未反応モノマー等に対する溶解性を適度に制御するために、良溶媒と貧溶媒を混合して用いることも好ましい。

[0040] 再沈精製工程及び必要に応じて洗浄精製工程によって、未反応モノマー等はある程度除去できるが、依然精製工程で用いた溶剤が残存する。かかる溶剤を完全に除去するため加熱するとレジスト用ポリマーが分解する場合がある。本発明のレジスト用ポリマー溶液は、上記精製工程で用いた溶剤及びレジスト用ポリマーを含有する固形物から、かかる溶剤及び必要に応じ未反応モノマー等を除去する工程(1)及び工程(2)を含む工程により製造することができる。

[0041] すなわち、本発明のレジスト用ポリマー溶液は、少なくとも工程(1)及び工程(2)  
(1)レジスト用ポリマーを含有する固形物を、少なくとも1種以上の溶媒(a)及び  
／又は溶媒(b)

(a)塗膜形成用溶媒

(b) 常圧における沸点が、溶媒(a)の沸点以下である溶媒を含む溶媒に  
再溶解させる再溶解工程

(2) 必要に応じて溶媒(a)を加えながら、上記工程(1)で得られた再溶解液から、溶媒(b)及び／又は過剰量の溶媒(a)を減圧下で留去する不純物除去工程を含む工程により、混入した溶媒や未反応モノマー等の低沸点不純物をさらに取り除き、最終的にこれら不純物をレジスト用ポリマーに対し1質量%以下とした溶液として得ることが可能になる。

[0042] 工程(1)において、レジスト用ポリマーの再溶解に用いる溶媒としては、常圧における沸点が塗膜形成用溶媒(以下「溶媒(a)」と略記する)の沸点以下の溶媒(以下「溶媒(b)」と略記する)を含むことが好ましい。

[0043] このように、再溶解に用いる溶媒として溶媒(b)を含むものを使用することが好ましい理由は次の通りである。すなわち、レジスト用ポリマーを含有する固形物中には再沈精製工程や洗浄精製工程で用いた貧溶媒が含まれているため、溶媒(a)では溶解できない場合が多い。そのため再溶解に用いる溶媒として、溶媒(a)よりレジスト用ポリマーを溶解する速度が速いもの、すなわち溶解力が高いものとすることが必要となり、このため溶媒(b)が必要になるのである。また、この溶媒(b)は、最終製品であるレジストとなる前に、除去されなければならないので、常圧における沸点が溶媒(a)の沸点以下であることが必要になるのである。以上の点や、経済性等から見て、再溶解に用いる溶媒として特に好ましくは、溶媒(b)単独又は溶媒(b)に後述する溶媒(a)を含有せしめた溶媒である。

[0044] また、上記の溶媒(a)としては、一般に半導体リソグラフィ用レジスト用の塗膜形成用溶媒として用いられているものを特に制限無く使用することができる。しかし、好ましいものとしては、常圧における沸点が140℃以上で、カルボニル基、エステル基、エーテル基及び水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1つ以上の極性基を含む環状もしくは鎖状の化合物である。これらは単独もしくは混合して用いることができる。

[0045] このような溶媒(a)の特に好ましい具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(沸点146℃)、乳酸エチル(沸点154.5℃)、シクロヘキサノン(

沸点155.6℃)、メチルアミルケトン(沸点151.5℃)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(沸点162℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(沸点202℃)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(沸点204℃)等の溶媒が挙げられる。

- [0046] 一方、溶媒(b)としては、前記条件を満たすものであれば特に限定はされないが、具体的な例としては、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチル等を挙げることができる。これらの中でも、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、酢酸エチルが好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランが特に好ましい。
- [0047] なお、再溶解後の溶液は、極微小な固形分、不溶解性の異物あるいは金属分等を含むことがあるので、これらを除去するために、平均孔径が $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下のマイクロポアを有するフィルターに通液することが好ましい。
- [0048] このように工程(1)で得られた精製後の再溶解液は、通常、ポリマーを重合する工程及び精製する工程で使用、生成又は混入した不純物を含んでいる。そこで、本発明のレジスト用ポリマー溶液を得るために、上記の方法で得られた精製後の再溶解液は、以下に述べる不純物除去工程に付される。
- [0049] すなわち、工程(2)は、必要に応じて溶媒(a)を加えながら、上記工程(1)で得られた再溶解液から、溶媒(b)及び／又は過剰量の溶媒(a)を減圧下で留去する不純物除去工程であるが、同時にその沸点が溶媒(a)の沸点以下である不純物(以下「低沸点不純物」と略記する)を除去することができる。また、溶媒(a)を過剰に用い、これを同時に留去することが好ましい。
- [0050] 本発明方法における溶媒(a)の使用量は、工程(1)での使用量および工程(2)において供給される溶媒(a)の使用量の合計量として、仕上がりのレジスト用ポリマー溶液中に含まれる溶媒(a)の、1.1倍以上、好ましくは1.2倍以上、特に好ましくは1.4倍以上である。この溶媒(a)が少なすぎる場合には、十分に低沸点不純物を除去できない場合がある。また、工程(1)における溶媒(a)の供給量が、前記使用量に達している場合は、工程(2)において、新たに溶媒(a)を供給しなくても良い。
- [0051] 一方、使用される溶媒(a)の量の上限については、仕上がりのレジスト用ポリマー溶

液に含まれる溶媒(a)の量の10倍以下、好ましくは5倍以下、特に好ましくは3倍以下である。溶媒(a)を多量に用いすぎると生産効率が低下するほか、過剰の溶媒(a)を減圧下で留去する際にレジスト用ポリマーへの熱負荷が大きくなる場合がある。

[0052] 工程(2)における加熱温度、減圧度、処理時間等は、使用される溶媒(a)や溶媒(b)の沸点、あるいはそれら使用量、低沸点不純物の種類、沸点、含有量等によって適宜決定される。不純物を留去するための溶液の加熱温度は、通常、レジスト用ポリマーへの熱負荷を軽減するため、70℃以下に制御することが好ましく、60℃以下に制御することがより好ましく、55℃以下とすることが特に好ましい。また、減圧度は設定温度で溶媒(a)、溶媒(b)及び低沸点不純物が留出しやすい条件を選択することが好ましい。

[0053] 本発明の製造方法においては、工程(2)の処理条件を選定することによって、レジスト用ポリマー溶液中に残存する低沸点不純物の量を、この溶液中に含まれるレジスト用ポリマーに対し、1質量%以下とすることができ、好ましくは0.5質量%以下とすることができる。

[0054] なお、最終的なレジスト用ポリマー溶液中のレジスト用ポリマーの濃度は、5〜50質量%の範囲が好ましく、10〜30質量%の範囲がより好ましい。

[0055] かくして得られる本発明のレジスト用ポリマー溶液を、半導体リソグラフィー用のレジスト組成物として用いる場合は、レジスト用ポリマー溶液に、さらに感放射線性酸発生剤及び放射線に暴露されない部分への酸の拡散を防止するための含窒素化合物等の酸拡散制御剤を添加すればよい。感放射線性酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホンジアゾメタン化合物等、一般的にレジスト用原料として使用されているものを用いることができる。

[0056] また、上記レジスト組成物には、更に必要に応じて、溶解抑止剤、増感剤、染料等レジスト用添加剤として慣用されている化合物を添加することができる。レジスト組成物中の各成分の配合比は特に制限されないが、溶媒を含むレジスト組成物全体に対し、レジスト用ポリマー5〜50質量%、感放射線性酸発生剤0.1〜10質量%、酸拡散制御剤0.001〜10質量%の範囲から選択される。

- [0057] 従来精製した後のレジスト用ポリマーは、真空乾燥工程等により精製溶媒を除去し粉体として取り出していたが、固形物の過度の乾燥は共重合体に必要以上の熱負荷を与えることになり、レジスト用ポリマーが熱により分解する場合があった。この点、本発明の方法では、相対的に低い温度で精製溶媒を除去することが可能となるので、レジスト用ポリマーを分解させることなく、効率的に製造することができ、従来の方法に比べ優れている。

### 実施例

- [0058] 次に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、濃度を示す「%」は特に定義のない限り「質量%」を示す。

#### [0059] 実施例 1

窒素雰囲気にしたモノマー溶液調製槽に、メチルエチルケトン(以下「MEK」と略記する)6.80kg、5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン(以下「NLA」と略記する)2.91g及び2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート(以下「EAM」と略記する)3.47kgを仕込んで溶解し、モノマー溶液を調製した。また、窒素置換した重合開始剤溶液調製槽に、MEK1.00kg及びアゾビスイソブチロニトリル(以下「AIBN」と略記する)0.11kgを仕込んで溶解し、重合開始剤溶液を調製した。

- [0060] 次いで、窒素雰囲気にした重合槽に、MEK4.90kgを投入して攪拌しながら80℃に昇温した後、上記モノマー溶液と重合開始剤溶液を、共に4時間かけて80℃に保った上記重合槽内に供給して重合させた。供給終了後、重合温度を80℃に保ったまま2時間熟成させ、室温まで冷却した。

- [0061] 得られた重合液を100kgの含水メタノールに滴下してポリマーを沈殿させ、ろ過した。得られたウェットケーキをメタノール100kgで洗浄してろ過した。

- [0062] 得られた固形物をMEK30kgに再溶解し、キュノ製フィルター40QSHに通液した。次いで、減圧下で加熱してMEK、水及びメタノールを追い出しながら、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下「PGMEA」と略記する)25kgを投入して溶剤置換し、ポリマー25%を含むPGMEA溶液20kgを調製した。溶剤置換工程における最高到達真空度は0.6kPa、最高液温は49℃、溶剤置換に要した時間

は6時間であった。

[0063] 重合時の仕込み組成比及び溶剤置換の条件を後記表1にまとめて示した。また、得られたポリマーの組成、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn) (Mnは数平均分子量を示す)及び低沸点不純物の含有量を後記表2に示した。

[0064] 実施例 2

窒素雰囲気にしたモノマー溶液調製槽に、MEK9.00kg、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン(以下「NLM」と略記する)1.85kg、1-エチルシクロペンチルメタクリレート(以下「ECpM」と略記する)1.40kg及び3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート(以下「HAM」と略記する)1.33kgを仕込んで溶解し、モノマー溶液を調製した。また、窒素置換した重合開始剤溶液調製槽に、MAKを0.80kg、AIBNを0.15kg仕込んで溶解し、重合開始剤溶液を調製した。

[0065] 次いで、窒素雰囲気にした重合槽に、MEK4.80kgを投入して攪拌しながら80℃に昇温した後、モノマー溶液と重合開始剤溶液を、共に4時間かけて80℃に保った重合槽内に供給して重合させた。

[0066] 供給終了後、重合温度を80℃に保ったまま2時間熟成させ、室温まで冷却した。得られた重合液を、ヘキサン50kgに滴下してポリマーを沈殿させ、ろ過した。得られたウェットケーキをMEK/ヘキサン混合溶媒50kgで洗浄してろ過した。

[0067] 得られた固形物を、MEK30kgに再溶解し、キュノ製フィルター40QSHに通液した。次いで、減圧下で加熱してMEKとヘキサンを追い出しながら、PGMEA18kgを投入し溶剤置換し、ポリマー25%を含むPGMEA溶液15kgを調製した。

[0068] 最高到達真空度は0.7kPa、最高液温は50℃、溶剤置換に要した時間は6時間であった。結果を後記表1および表2に示した。

[0069] 実施例 3

窒素雰囲気にしたモノマー溶液調製槽にp-ヒドロキシスチレン(以下「PHS」と略記する)23%、メタノール23%、水10%を含むp-エチルフェノール溶液19.30kg、EAM2.00kg及びAIBNを0.40kgを仕込んで溶解し、モノマー溶液を調製した。このモノマー溶液5.00kgを重合槽に移送し、攪拌しながら80℃に昇温した後、残りのモノマー溶液を2時間かけて80℃に保った重合槽内に供給して重合させた。供給

終了後、重合温度を80℃に保ったまま2時間熟成させ、室温まで冷却した。

- [0070] 得られた重合液をトルエン60kgに滴下してポリマーを沈殿させた後、上澄みを除去した。次いで、アセトン5kgで溶解し、トルエン60kgに再沈殿させ、上澄みを除去する操作を2回繰り返した後、アセトン10kgに再溶解し、キュノ製フィルター40QSHに通液した。
- [0071] 次いで、減圧下で加熱してアセトンを追い出しながら乳酸エチル(以下「EL」と略記する)18kgを投入し、ポリマー30%を含むEL溶液17kgを調製した。
- [0072] 最高到達真空度は0.7kPa、最高液温は54℃、溶剤置換に要した時間は6時間であった。結果を後記表1および表2に示した。
- [0073] 比較例 1
- 実施例1と同様に重合、精製工程を実施して得られたウェットケーキをMEKに再溶解することなく取り出して、溶剤置換工程の代わりに棚段式真空乾燥機にて、最高真空度0.7kPa、内温75℃で72時間かけて乾燥し、得られたドライケーキをPGMEA15kgに溶解してポリマー25%を含むPGEMA溶液20kgを調製した。結果を後記表1および表2に示した。
- [0074] 比較例 2
- 実施例2と同様に重合、精製工程を実施して得られたウェットケーキをMEKに再溶解することなく取り出して、溶剤置換工程の代わりに棚段式真空乾燥機にて、最高真空度0.7kPa、内温75℃で72時間かけて乾燥し、得られたドライケーキをPGMEA11kgに溶解してポリマー25%を含むPGEMA溶液15kgを調製した。結果を後記表1および表2に示した。
- [0075] 比較例 3
- 実施例3と同様に重合、精製工程を実施して得られたウェットケーキをアセトンに再溶解することなく取り出して、溶剤置換工程の代わりに棚段式真空乾燥機にて、最高真空度0.7kPa、内温75℃で72時間かけて乾燥し、得られたドライケーキをEL11.6kgに溶解してポリマー25%を含むEL溶液17kgを調製した。結果を後記表1および表2に示した。

- [0076] [表1]

N O.	仕込み組成 (モル%)						不純物の 除去方法	最高 真 空 度 (kPa)	最高 温 度 (℃)	処理 時間 (hr)
	NLM	NLA	EAM	ECpM	HAM	PHS				
実施例1	—	50	50	—	—	—	本発明	0.6	49	6
実施例2	37	—	—	34	29	—	本発明	0.7	50	6
実施例3	—	—	18	—	—	82	本発明	0.7	54	6
比較例1	—	50	50	—	—	—	真空乾燥	0.7	75	72
比較例2	37	—	—	34	29	—	真空乾燥	0.7	75	72
比較例3	—	—	18	—	—	82	真空乾燥	0.7	75	72

[0077] [表2]

N O.	NMRにて分析した組成 (モル%)							GPC分析		低沸点不純物 (質量%)	
	NLM	NLA	EAM	ECpM	HAM	PHS	MA+AA	Mw	Mw/Mn	有機物	水分
実施例1	—	50	50	—	—	—	0.0	8400	2.04	0.3	0.1
実施例2	40	—	—	30	30	—	0.0	11600	1.82	0.3	0.1
実施例3	—	—	20	—	—	80	0.0	13100	1.85	0.2	0.1
比較例1	—	50	50	—	—	—	0.3	8500	2.05	3.7	0.5
比較例2	40	—	—	30	30	—	0.5	11500	1.83	7.5	0.2
比較例3	—	—	20	—	—	80	0.4	13000	1.86	6.3	0.7

[0078] 表2中、「MA+AA」は、メタクリル酸単位(MA)及びアクリル酸単位(AA)の組成比(モル%)を示す。

また、低沸点不純物の量は、レジスト用ポリマーに対する含有量(質量%)を示す。

[0079] 以上の結果に示されるように、本発明のレジスト用ポリマー溶液の製造方法は、従来の方法と比較して作業時間を大幅に短縮することが可能であり、レジスト用ポリマー溶液を効率よく生産することができた。

[0080] 更に、従来の方法により得られたレジスト用ポリマー溶液では、低沸点不純物が十分に除去されず、酸分解性の繰り返し単位の一部が分解してメタクリル酸単位ないしアクリル酸単位となっているのに対し、本発明により得られたレジスト用ポリマー溶液では、低沸点不純物の含有量がレジスト用ポリマーに対して0.5質量%以下と非常に少なく、また、酸分解性の繰り返し単位の分解も発生していなかった。

産業上の利用可能性

- [0081] 本発明により得られるレジスト用ポリマー溶液は、低沸点不純物の含量が少なく、また、分解も認められないものである。
- [0082] 従って、このレジスト用ポリマー溶液は、半導体リソグラフィーに用いた際には、安定したリソグラフィー特性を達成することができ、また、揮発性物質による放射線照射装置への悪影響もほとんどないものであり、半導体リソグラフィーのレジスト組成物用に好適に用いることができるものである。

## 請求の範囲

- [1] 少なくとも酸の作用で分解してアルカリ可溶性になる繰り返し単位と、極性基を含有する繰り返し単位とを含むレジスト用ポリマーを、少なくとも1種以上の塗膜形成用溶媒に溶解したレジスト用ポリマー溶液であって、当該溶液中の常圧における沸点が該塗膜形成用溶媒の沸点以下である不純物の量が、レジスト用ポリマーに対して、1質量%以下であることを特徴とするレジスト用ポリマー溶液。
- [2] 塗膜形成用溶媒が、常圧における沸点が140℃以上であり、カルボニル基、エステル基、エーテル基及び水酸基からなる群より選ばれた少なくとも1つ以上の極性基を含み、環状又は鎖状の化合物である請求項1記載のレジスト用ポリマー溶液。
- [3] 酸の作用で分解してアルカリ可溶性になる繰り返し単位が、炭素数5〜20の脂環骨格を含むものである請求項1又は請求項2記載のレジスト用ポリマー溶液。
- [4] 極性基を含有する繰り返し単位が、フェノール性水酸基、カルボキシ基、ヒドロキシフルオロアルキル基、ラクトン構造及びヒドロキシアルキル基からなる群より選ばれた少なくとも1つの極性基を含むものである請求項1ないし請求項3の何れかの請求項記載のレジスト用ポリマー溶液。
- [5] レジスト用ポリマーが、レジスト用ポリマー溶液全体に対して、5〜50質量%含有されている請求項1ないし請求項4の何れかの請求項記載のレジスト用ポリマー溶液。
- [6] 工程(1)及び工程(2)  
(1)レジスト用ポリマーを含有する固形物を、少なくとも1種以上の溶媒(a)及び／又は溶媒(b)  
(a)塗膜形成用溶媒  
(b)常圧における沸点が、溶媒(a)の沸点以下である溶媒を含む溶媒に再溶解させる再溶解工程  
(2)必要に応じて溶媒(a)を加えながら、上記工程(1)で得られた再溶解液から、溶媒(b)及び／又は過剰量の溶媒(a)を減圧下で留去する不純物除去工程を含む請求項1ないし請求項5の何れかの請求項記載のレジスト用ポリマー溶液の製造方法。
- [7] 工程(1)において、再溶解に用いる溶媒が、少なくとも1種以上の溶媒(b)を含む

溶媒である請求項6記載のレジスト用ポリマー溶液の製造方法。

- [8] 工程(2)において、再溶解液から溶媒(b)及び過剰量の溶媒(a)を減圧下で留去する請求項6又は請求項7記載のレジスト用ポリマー溶液の製造方法。
- [9] 溶媒(b)のレジスト用ポリマーを溶解させる速度が、溶媒(a)のレジスト用ポリマーを溶解させる速度より速い請求項6ないし請求項8の何れかの請求項記載のレジスト用ポリマー溶液の製造方法。
- [10] 溶媒(b)が、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル又は酢酸エチルである請求項6ないし請求項9の何れかの請求項記載のレジスト用ポリマー溶液の製造方法。
- [11] 工程(2)の不純物除去工程を、70℃以下の温度に制御して行う請求項6ないし請求項10の何れかの請求項記載のレジスト用ポリマー溶液の製造方法。
- [12] 請求項6ないし請求項11の何れかの請求項記載の製造方法で製造されたレジスト用ポリマー溶液。
- [13] 請求項1ないし請求項5の何れかの請求項又は請求項12記載のレジスト用ポリマー溶液を含むレジスト組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018494

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/039, G03F7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/039, G03F7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-125269 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Claims; Par. Nos. [0271] to [0283] (Family: none)	1-5, 13 6-12
Y A	JP 11-65120 A (JSR Corp.), 05 March, 1999 (05.03.99), Par. Nos. [0074] to [0078] & US 6235446 B1	1-5, 13 6-12
Y	JP 2002-508415 A (Clariant International Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims; Par. Nos. [0012] to [0013], [0029] to [0032] & WO 1999/031157 A1	1-5, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 February, 2005 (17.02.05)

Date of mailing of the international search report  
08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018494

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-209868 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 August, 1995 (11.08.95), Par. No. [0051] & US 5679495 A & KR 365461 B	1-5,13
Y	JP 10-186662 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 July, 1998 (14.07.98), Claims; Par. Nos. [0010] to [0011] (Family: none)	1-5,13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G03F7/039, G03F7/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G03F7/039, G03F7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-125269 A (富士写真フイルム株式会社) 2001.05.11, 【特許請求の範囲】, 【0271】-【0283】 (ファミリーなし)	1-5, 13
A		6-12
Y	J P 11-65120 A (ジェイエスアール株式会社) 199 9.03.05, 【0074】-【0078】 & US 623 5446 B1	1-5, 13
A		6-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.02.2005

国際調査報告の発送日

08.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-508415 A (クラリアント・インターナショナル・リミテッド) 2002. 03. 19, 【特許請求の範囲】, 【0012】 - 【0013】, 【0029】 - 【0032】 & WO 1999/031157 A1	1-5, 13
Y	J P 7-209868 A (日本合成ゴム株式会社) 1995. 08. 11, 【0051】 & US 5679495 A & KR 365461 B	1-5, 13
Y	J P 10-186662 A (富士写真フイルム株式会社) 1998. 07. 14, 【特許請求の範囲】, 【0010】 - 【0011】 (ファミリーなし)	1-5, 13